

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-059504

(43)Date of publication of application : 04.03.1994

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

(21)Application number : 04-211719

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 07.08.1992

(72)Inventor : EMOTO SHIGERU

SAITO HISAMI

SHINCHI TAKAKO

(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a toner having a wide temp. range for fixing without causing hot offset.

CONSTITUTION: The binder resin of the toner is a polyester resin containing THF- insoluble component and has a network structure formed by mechanical molecular cutting. The toner compsn. shows such rheology characteristics as $5 \times 10^5 - 1 \times 10^7$ dyne/cm² storage elasticity modulus (G') at 70-120° C and $1 \times 10^3 - 1 \times 10^5$ dyne/cm² loss elasticity modulus (G'') at 130-180° C for 10-100Hz frequency.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3370106

[Date of registration]

15.11.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-59504

(43)公開日 平成6年(1994)3月4日

(51)Int.Cl.⁵

G 0 3 G 9/087

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/ 08

3 3 1

3 2 5

3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平4-211719

(22)出願日 平成4年(1992)8月7日

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 江本 茂

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(72)発明者 斎藤 久美

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(72)発明者 新地 貴子

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(74)代理人 弁理士 小松 秀岳 (外2名)

(54)【発明の名称】 静電荷像現像トナー

(57)【要約】

【目的】 ホットオフセットを起し難く、定着温度の範囲が広いトナーを提供すること。

【構成】 トナーのバインダー樹脂である、THF不溶解分を含有するポリエステル樹脂の網目構造が機械的分子切断によって形成されており、そのトナー組成物のレオロジー特性が周波数10～100Hzのもとで、70～120℃における貯蔵弾性率 (G') が $5 \times 10^5 \sim 1 \times 10^7 \text{ dyne/cm}^2$ 、130～180℃における損失弾性率 (G'') が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$ である静電荷像現像トナー。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 THF不溶解分が5～50%のポリエステル樹脂単独、若しくはこのポリエステル樹脂とTHF不溶解分が5～50%のビニル系樹脂との混合物を樹脂成分として含有するトナー組成物を混練し、該混練時の機械的エネルギーにより前記樹脂成分の分子を切断することにより、THF不溶解分を零とし、かつ混練後におけるトナー組成物のレオロジー特性が周波数10～100 Hzのもとで70～120℃において、貯蔵弾性率(G')が $5 \times 10^5 \sim 1 \times 10^7 \text{ dyne/cm}^2$ 、130～180℃において損失弾性率(G'')が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$ であることを特徴とする静電荷像現像トナー。

【請求項2】 ポリエステル樹脂のガラス転移点が55～70℃、酸価が1～5mg KOH/g、水酸基価が30～80mg KOH/gの特性を有することを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷などにおける静電荷像を現像するためのトナーに関するもので、特にレーザープリンター用その他熱ロール定着機構を有する複写機に適する。

【0002】

【従来の技術】電子写真法は、一般には光導電性物質を利用し種々の手段により感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等に粉像を転写したのち、加熱あるいは溶剤蒸気等により定着し、コピーを得るものである。

【0003】電気的潜像をトナーを用いて可視化する方法としては、磁気ブラシ法、カスケード現像法、粉末雲法などが知られているが、いずれの現像法においてもトナー像の定着が重要な工程であることはいうまでもない。ことに高速複写機への適用を考えた場合、ヒートロール定着器を採用するため定着時にトナー像とヒートロールが加熱熔融状態で接触するため、トナー像の一部がヒートロール表面に付着して転移する、いわゆるオフセットのおこらないことが要求される。

【0004】このようなオフセットのおこらないトナーを得ることは、定着器に多くの電力を使わず、しかもヒートロールを使用した高速な複写機、いわゆる省力高速複写機への適用を考える時、より困難な問題にあう。即ち、オフセットがおこらないためにはトナーに使うバインダーポリマーは、できるだけ強靱であり、かつ十分な熔融流動性が要求される。だが、熔融流動性を持たせるためには相当高温までトナーを加熱しなければならず、このことは省力という要請を満たさないことになる。従って、省力であるためには、低温で定着することが要求され、ガラス転移点および分子量の低い樹脂を使用することが好ましい。しかし、分子量の低い樹脂は当然強靱

2

性がなくオフセットを生じやすくなる。

【0005】従来、オフセット防止のためのトナーの強靱化は、通常約10万以上の平均分子量の高分子ポリマー、特にビニル系ポリマーを用いる場合が多い。高分子量ビニルポリマーを用いたトナーを低温で定着させるためには、ポリマーのガラス転移点をブロッキングをおこさない限りできるだけ低く下げるか或いは可塑剤の添加によって定着温度を下げる等の方法がある。

【0006】しかしながら、これらの方法はただ定着点（完全に定着の行われる最低温度）を下げるだけでなくホットオフセット温度（オフセットのおこりはじめる温度）をも同時に下げてしまい、このため定着点とホットオフセット温度の間の温度範囲、いわゆるフュージング・ラッテイチュードを低温側に移動するだけになるという結果を招く。また、重量平均分子量の増大によりホットオフセット温度の下降を防止しようとすると、樹脂の高粘度化のため、ガラス転移点降下や可塑剤添加の効果が減殺され、さらには架橋分が多いことによる粉砕性の悪化を伴う。

【0007】一方、ポリエステル樹脂は、ビニル系ポリマーと異なりガラス転移点が低く、しかも低分子量の樹脂を容易に得ることができる。このことは低温定着トナーが容易に得られることを意味する。

【0008】しかしながら、ポリエステル樹脂は低分子量樹脂であるためオフセットがはげしくヒートロール用トナーには、そのままでは使用することはできない。

【0009】そこで、ビニル系ポリマーの高温までオフセットのおこらない性質とポリエステルの低温においても定着可能であるという両者の長所を生かすために、両方の樹脂をブレンドすることが考えられ、例えば特開昭54-114245号公報に記載されている。だが、高分子量のビニル系ポリマーと低分子量のポリエステル樹脂では、樹脂同志の相溶性が悪く不均一な分散状態となる。特に両者の分子量が異なるほど相溶性が悪化し、分散状態を位相差顕微鏡などで観察すると海の中に島があるような状態で観察される。こうしたことは相溶性の悪いプラスチックをブレンドした時にも観察され、海-島理論として、プラスチック、13, No. 9, 1 (1962)に掲載されている。

【0010】トナー樹脂中に上記のような海-島が形成されると、トナーの他の成分である染料のような極性制御剤やカーボンブラック、磁性体等の着色剤は分散が不十分となり、くり返しコピーで逆帯電トナーなどが発生し、いわゆるかぶりが発生する。

【0011】他方、ポリエステル樹脂とビニル系ポリマーとの分散性を改良するために、両者に共通セグメントを導入し、グラフト共重合体を形成する方法も提案されている。しかし、このような共重合体になった樹脂では、耐ホットオフセット性及び低温定着性の互いの樹脂の長所を生かせず平均化されてしまう。

3

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

① 熱ロール定着方式に適したトナーを提供すること。

【0013】② 定着温度幅の広いトナーを提供すること。

【0014】③ ホットオフセット、定着性のバランスがとれた現像剤を提供すること。

【0015】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための本発明の構成は、トナー混練時にTHF不溶解分が5～50%あるポリエステル樹脂もしくはそのポリエステル樹脂とTHF不溶解分が同様に5～50%あるビニル系ポリマーのブレンド品であり、そのバインダーと他のトナー成分である顔料及び帯電制御剤を混練することにおいて混練時の機械的エネルギーによりレジンのTHF不溶解分の分子を切断し、そのレオロジー特性が周波数10～100Hzのもとで70～120℃において、貯蔵弾性率(G')が $5 \times 10^5 \sim 1 \times 10^7 \text{ dyne/cm}^2$ 、130～180℃において損失弾性率(G'')が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$ であるトナーを提供し、これに使用するポリエステルレジンは、酸価が1～5mg KOH/gと、水酸基価が30～80mg KOH/g、ガラス転移点が55～70℃の特性を有する事が必要である。

【0016】(A) レオロジー特性に関する説明

熱ローラー定着用トナーの定着性はトナーの溶解粘弾性と深い関連をもつ。従来熱ローラー定着用トナーの溶解粘弾性はフローテスター、メルトインデックス等により測定されてきたが、これらで測定されるのは溶融体の見かけの粘度のみである。しかし樹脂の溶融体は典型的な粘性と弾性、双方の性質を示す材料であり、この粘弾特性の定量的な解析が必要である。

【0017】トナー組成物のレオロジー特性において、貯蔵弾性率(G')はこの組成物の凝集力に関するものであり、一方損失弾性率(G'')は組成物の粘性に関するものである。 G' が大きくなると凝集力が増大してオフセットは減少するが定着性が悪くなり、 G'' が大きくなると定着性は良好になるがオフセットが増大する。一方トナーの定着時の温度は現在定着ローラー表面温度で代用しているが、実際にはもっと低いトナー温度で定着していることが知られている。

【0018】そこで本発明者はポリエステルをバインダー樹脂としてなる熱ローラー定着トナーの定着温度における粘弾特性と定着性及びホットオフセットとの相関性について研究した結果以下の新事実を発見した。

【0019】① 実際の定着温度範囲をカバーするには周波数10～100Hzのもとで70～120℃において、貯蔵弾性率(G')が $5 \times 10^5 \sim 1 \times 10^7 \text{ dyne/cm}^2$ の範囲であることがよい。ホットオフセットを良好にするためにはトナーとローラー表面との境界温

4

度、つまり、130～180℃において損失弾性率(G'')が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$ であることがよい。

【0020】② 上記トナーのレオロジー特性を得るにはガラス転移点が55～70℃、THF不溶解分が5～50%のポリエステル樹脂を他のトナー成分と混練する。

【0021】③ ポリエステル樹脂単独で使用だけでなくポリエステル樹脂とビニル系ポリマーのブレンドによっても得られるその比率は、ポリエステル樹脂/ビニル系ポリマー1/0.1～0.4の範囲が良く、これによりポリエステルレジンの欠点であるホットオフセット耐環境性が改善できる。

【0022】④ このトナーのレオロジー特性は、ポリエステルレジンのガラス転移点55～70℃THF不溶解分が5～50%、酸価1～5mg KOH/g、水酸基価30～80mg KOH/gの特性をもち、ビニル系ポリマーがガラス転移点55～70℃、THF不溶解分が5～50%の特性をもつ事が必要であり、ポリエステル単独がポリエステルとビニル樹脂のブレンドで、他のトナー成分と混練する事により得られる。

【0023】⑤ 上記トナーのレオロジー特性は、機械的エネルギーにより切断されたポリエステル又はビニル系ポリマーのTHF可溶分の分岐ポリマーによる依存性が大きい。

【0024】以下にレオロジー特性を測定する方法を示す。

【0025】トナーを熱プレスにて、20mm×20mm四方で厚みが2mmのシートに成形して試料を作製する。(株)レオロジ製のDVE型レオスペクトラーを測定装置として使用し、前記試料を所定の温度に維持して、強制振動非共振法により剪断方向に正弦振動(測定周波数10～100Hz)を加え、超微小変位下での応力レスポンスを測定し、その動力と動歪とから、公知の算出法で貯蔵弾性率(G')損失弾性率(G'')及び正接損失($\tan \delta$)を求める。

【0026】(B) 架橋ポリエステルを得る方法

本発明においてバインダーとして用いるポリエステル樹脂は、アルコール成分とカルボン酸成分との縮重合によって得られるが、用いられるアルコール成分としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール等のジオール類、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、およびビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、その他の二価のアルコール単量体を挙げることができる。

【0027】またカルボン酸成分としては、例えばマレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタ

5

コン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、マロン酸、これらの酸無水物または低級アルキルエステル、リノレイン酸の二量体、その他の二価の有機酸単量体を挙げることができる。

【0028】本発明において用いるポリエステル樹脂は、以上の二官能性単量体のみならず、三官能以上の多官能性単量体によるカルボン酸成分として三価以上の多価カルボン酸単量体またはその酸無水物を含有する重合体である。かかる多官能性単量体である三価以上の多価カルボン酸単量体としては、例えば1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシルプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、エンボール三量体酸およびこれらの酸無水物、その他を挙げることができる。

【0029】以上のような三官能以上の多官能性単量体によるカルボン酸成分の10~60モル%の割合で含有されることが必要である。

【0030】本発明に使用される3価以上の多価アルコールは、一般に3価以上の多価アルコールとして知られているものであればいかなるものであってもよい。例えば、グリセリン、1, 1, 1-トリメチロールエタン、1, 1, 1-トリメチロールプロパン、1, 1, 1-トリメチロールブタン、ペンタエリスリトール、1, 1, 2, 2-テトラメチロールエタン、1, 1, 3, 3-テトラメチロールプロパン、ソルビトール、及びポリビニルアルコール等が挙げられる。これらは一種もしくは二種以上の混合系で使用される。

【0031】上記の3価以上の多価アルコールのうち、グリセリン、1, 1, 1-トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールがエステル化反応性、価格の面から好ましい。これらの使用量は全酸成分に対して1~40mol%の範囲が好ましく、更には2~25mol%が好ましい。

【0032】本発明のポリエステルを得るための製造方法は特に限定されるものではなく、エステル化反応は公知の方法によって行うことができる。エステル交換反応は公知の方法によって行うことができ、この際公知のエステル交換触媒を使用することができる。例えば酢酸マグネシウム、酢酸亜鉛、酢酸マンガ、酢酸カルシウム、酢酸スズ、酢酸鉛、チタンテトラブトキシサイド等が挙げられる。

【0033】重縮合反応は公知の方法によって行うことができ、この際公知の重合触媒を使用できる。具体例と

6

しては、三酸化アンチモン、二酸化ゲルマニウム等が挙げられる。

【0034】B') THF不溶解分測定法を下記に示す樹脂約1.0gを秤量し、これにTHF約50gを加えて20℃で24時間静置する。これをまず遠心分離で分け、JIS規格(P3801)5種Cの定量濾紙を用いて常温で濾過する。続いて、濾紙残渣が不溶分であり、用いた樹脂と濾紙残渣の比(重量%)で表す。

【0035】C) ビニル樹脂の合成

本発明におけるビニル系重合体は、その成分として、スチレンが50~100重量%、好ましくは60~90重量%重合されたビニル系共重合体を使用するのが好ましい。スチレン共重合量が50重量%未満であると、トナーの熱溶解性が劣り、その結果、定着性が不充分となる傾向にある。

【0036】本発明において、ビニル系重合体の成分となるスチレン以外のビニル系単量体としては、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-クロロスチレン等のスチレン誘導体、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸プロポキシエチル、メタクリル酸ブトキシエチル、メタクリル酸メトキシジエチレングリコール、メタクリル酸エトキシジエチレングリコール、メタクリル酸メトキシジエチレングリコール、メタクリル酸ブトキシトリエチレングリコール、メタクリル酸メトキシジプロピレングリコール、メタクリル酸フェノキシエチル、メタクリル酸フェノキシジエチレングリコール、メタクリル酸フェノキシテトラエチレングリコール、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタクリル酸ジシクロペンテニル、メタクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル、メタクリル酸N-ビニル-2-ピロリドン、メタクリロニトリル、メタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル、ジアセトンアクリルアミド、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸プロポキシエチル、アクリル酸ブトキシエチル、アクリル酸メトキシジエチレング

7

リコール、アクリル酸エトキシエチレングリコール、アクリル酸メトキシエチレングリコール、アクリル酸ブトキシエチレングリコール、アクリル酸メトキシジプロピレングリコール、アクリル酸フェノキシエチル、アクリル酸フェノキシジエチレングリコール、アクリル酸フェノキシテトラエチレングリコール、アクリル酸ベンジル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸ジシクロペンテニル、アクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル、アクリル酸N-ビニル-2-ピロリドン、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシブチル、アクリル酸2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル、アクリル酸グリシジル、アクリロニトリル、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、ビニルピリジン等の1分子中に1個のビニル基を有するビニルモノマーを主成分として用いるが、加えてジビニルベンゼン、グリコールとメタクリル酸或いはアクリル酸との反応生成物、例えばエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 5-ペンタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリトリットトリメタクリレート、ペンタエリトリットテトラメタクリレート、トリスメタクロキシエチルホスフェート、ビス(メタクリロイルオキシエチル)ヒドロキシエチルイソシアヌレート、トリス(メタクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、エチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリトリットトリアクリレート、ペンタエリトリットテトラアクリレート、トリシアクリロキシエチルホスフェート、ビス(メタクリロイルオキシエチル)ヒドロキシエチルイソシアヌレート、トリス(メタクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、メタクリル酸グリシジルとメタクリル酸或いはアク

8

リル酸の半エステル化物、ビスフェノール型エポキシ樹脂とメタクリル酸或いはアクリル酸の半エステル化物、アクリル酸グリシジルとメタクリル酸或いはアクリル酸の半エステル化物等の1分子中に2個以上のビニル基を有するビニルモノマーを使用する。

【0037】これらのうち、好ましいビニル系単量体としては、1分子中に1個のビニル基を有するビニル系単量体では、スチレン、スチレン誘導体、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル等であり、特にスチレン並びにアルキル基に1~5個の炭素原子を有するメタクリル酸或いはアクリル酸のアルキルエステルが好ましい。1分子中に2個以上のビニル基を有するビニル系単量体では、ジビニルベンゼン、炭素原子数2~6のメチレングリコールのジメタクリレート及びジアクリレート等が好ましい。

【0038】これらの単量体は、合計が100重量%になるように配合される。

【0039】上記の単量体又は単量体混合物の重合に用いられるラジカル開始剤としては、過酸化ベンゾイル、過安息香酸2-エチルヘキシル、過酸化ラウロイル、過酸化アセチル、過酸化イソブチリル、過酸化オクタノイル、ジ-tert-ブチルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、4, 4', 6-トリメチルシクロヘキサノンジ-tert-ブチルペルオキシケタール、シクロヘキサノンペルオキシド、メチルシクロヘキサノンペルオキシド、アセチルアセトンペルオキシド、シクロヘキサノンジ-tert-ブチルペルオキシケタール、2-オクタノンジ-tert-ブチルペルオキシケタール、アセトンジ-tert-ブチルペルオキシケタール、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド等の過酸化物系ラジカル開始剤、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルパレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルパレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサ-1-カルボニトリル)等のアゾビス系ラジカル開始剤などがある。これらは単量体の総量に対して好ましくは0.01~20重量%、特に好ましくは0.1~10重量%使用する。

【0040】重合時にはブチルメルカプタン、オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、メチル2-メルカプトプロピオネート、エチル2-メルカプトプロピオネート、ブチル2-メルカプトプロピオネート、オクチル2-メルカプトプロピオネート、ペンタエリトリットテトラ(2-メルカプトプロピオネート)、エチレングリコールジ(2-メルカプトプロピオネート)、グリセリントリ(2-メルカプトプロピオネート)等のメルカプタン類、クロロホルム、プロモホルム、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素等のラジカル重合分子量調整剤を

9

使用することが必要。これらの分子量調整剤は、単量体の総量に対して0~3重量%使用されるのが好ましい。

【0041】水性懸濁重合を実施する場合には、部分ケン化ポリビニルアルコール、アルキルセルロース、ヒドロキシアリルセルロース、カルボキシアルキルセルロース、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸及びそのアルカリ金属塩、ポリメタクリル酸及びそのアルカリ金属塩等の水溶性高分子分散剤、磷酸カルシウム、ヒドロキシアパタイト、磷酸マグネシウム、ピロ磷酸マグネシウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、疎水性シリカ等の難溶性無機分散剤を用いることができる。分散剤は、水溶性高分子分散剤の場合は水性媒体に対して0.0001~5重量%、難溶性無機分散剤の場合は水性媒体に対して0.01~15重量%使用するのが好ましい。

【0042】(D) トナー及び現像剤をつくる方法以上のようにして得られるトナーバインダー樹脂は、着色剤及び/又は、磁性粉並びに必要に応じて帯電制御剤、その他の添加剤と適宜溶融混合して静電荷像現像用トナーとすることができる。

【0043】着色剤としては、カーボンブラック、酸化鉄顔料、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ローダミン6Gレーキ、ウォッチングレッドストロンチウム等、従来公知のものを使用することができ、トナー中1~60重量%の範囲で適宜選択して使用する。

【0044】帯電制御剤としては、ニグロシン染料、脂肪酸変性ニグロシン染料、含金属ニグロシン染料、含金属脂肪酸変性ニグロシン染料、3,5-tert-ブチルサリチル酸のクロム錯体等を使用することができ、通常、トナー中に0~20重量%使用する。

【0045】その他の添加剤としては、シリカ粉末、疎水性シリカ粉末、ポリオレフィン、パラフィンワックス、フルオロカーボン化合物、脂肪酸エステル、部分ケン化脂肪酸エステル、脂肪酸金属塩等を使用することができ、これらは、通常トナー中に0~10重量%使用される。

【0046】(E) 特定範囲のレオロジー特性を得る方法

次に機械的エネルギーによりポリエステルをTHF不溶解分域の分子を切断し周波数10~100Hzのもとで70~120℃における貯蔵弾性率(G')が $5 \times 10^5 \sim 1 \times 10^7 \text{ dyne/cm}^2$ 、130~180℃における損失弾性率(G'')が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$ で規定されるレオロジー特性をもつトナーを得る方法を示す。(B)の方法で得られるTHF不溶解分5~50%の架橋ポリエステル樹脂単独又はTHF不溶解分5~50%架橋ビニルポリマーを10~40%混ぜカーボンブラックや帯電制御剤その他の添加剤を混合して混練する。この時THF不溶解分がレジン全体で5%以下では70~120℃における貯蔵弾性率(G')

10

が $1 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$ 以下となってしまう、THF不溶解分50%以上では貯蔵弾性率(G')が $1 \times 10^7 \text{ dyne/cm}^2$ 以上となってしまう。

【0047】混練する場合はまずVブレンダー、ヘンシェルミキサー等の混練機で予備混練した後、熱ロール、加圧ニーダー、バンバリーミキサー、一軸、二軸連続混練機等で混練される。この混練する場合機械的エネルギーにより分子が切断される領域がある。これは主に混練時の粘度に支配される。

【0048】この粘度は $10^3 \sim 10^7 \text{ poise}$ である。この粘度域より低い粘度で混練された場合は分子は切断されにくく架橋分がトナー中に残ってしまう。これにより G' が大きくなり定着性が悪くなる。又高い粘度で混練された場合は他の材料と分散しない。上記の粘度範囲において混練する場合は架橋分の量と混練条件によりレオロジー特性がわかる。つまり本法は任意にこの範囲のレオロジー特性のものをつくれる特徴があり、これは鎖状ポリエステルで得る事はできない。粘度性とトナー品質の関係をグラフ1グラフ2に記載する。

【0049】本法で使用されるポリエステルはTg55~70℃のものが好ましい。55℃以下の場合定着性は良化するが保存性やホットオフセットが悪化し、70℃以上の場合70~120℃における G' が 10^7 dyne/cm^2 以上になってしまう定着性が悪化する。

【0050】(F) ポリエステル樹脂とビニル系ポリマーのブレンド

ポリエステル樹脂は、その構造上官能基のカルボキシル基や水酸基がポリマー中に含まれるのでビニル系ポリマーに比較し環境変動に対して帯電の安定性は悪くなる。そこで、ポリエステル樹脂の欠点を補う目的からビニル系ポリマーをブレンドして使用すると、良い結果が得られる。ビニル系ポリマーがポリエステル/ビニルエステル1/0.4以上になると紙へのぬれが悪くなることや、分子量が高いので粘度が高くなるため低温定着性が悪くなる。更に塩ビマット性が悪くなってくる1/0.1以下の場合効果がない。

【0051】更に、ポリエステル樹脂の酸価、水酸基(OH基価)は各々1~5mg KOH/g、30~80mg KOH/g、が最適である。

【0052】ポリエステル樹脂の場合反応の特徴から水酸基価30mg KOH/g以下、及び酸価1mg KOH/g以下はむずかしい。

【0053】水酸基価、酸価各々80mg KOH/g以上、10mg/g以上は環境変動に対し悪化の傾向になる。

【0054】ポリエステルとビニル系ポリマーのブレンドにより発生する樹脂同士の相溶性の悪さから起こる海島構造においては、この範囲のレオロジー特性を持つ樹脂は発生しては分散性も良い。これはレオロジー特性のみ効果を上げているのではなく、分岐型構造による

樹脂の物理的性質の変化も関係していると考えられる。

【0055】(F) 定着性と粘弾性特性の関係
従来熱ロール定着向上のためポリエステル樹脂を使った時のトナー動的粘弾性を規定する特許が特開平2-158747や特開昭63-296065、特開平1-204066、特開平3-2765で出願されているがこれらに従って出来上がったトナーにおいてはトナー中のポリマー剪断力や樹脂の架橋成分のバランスが悪く目的とする分岐型ポリマーが得られない。

【0056】特にこの分岐型ポリマーの特徴として例えば藤江嗣五、中野祥一氏の分献“トナー用樹脂の報文”に記載されているトナー弾性率の温度依存性の中でトナーは転移領域を経てゴム状高原領域、ゴム状流動領域へと変化してゆくがトナーの定着はゴム状高原領域からゴム状流動領域で起っているとされている。

【0057】ゴム状流動領域に完全に入るとホットオフセットが悪化する。つまり望まれるトナーの粘弾性特性としては定着温度領域に対しゴム状高原域が広い程有利となる。今回得られたトナーの定着及び粘弾性特性はこの分献の内容とよく一致しており分岐型ポリマーを含むトナーはゴム状高原域が広いので良好な定着特性が得られる一方ホットオフセットに対しても有利となる。

【0058】本発明トナーは乾式一成分現像剤及び二成分現像剤のいずれにも使用でき、一成分の場合の磁性体としては、フェライト、マグネタイトなどをはじめとする鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性を示す元素を含む合金、あるいは化合物又は強磁性元素を含まないが適当に熱処理することによって強磁性を示すようになる合金、例えばマンガン-銅-アルミニウムあるいはマンガン-銅-スズなどのマンガンと銅とを含むホイスラー合金と呼ばれる種類の合金、または二酸化クロム等を挙げ

ポリエステル樹脂の合成

ポリオキシプロピレン (2, 2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン	400 g
ポリオキシエチレン (2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン	350 g
エチレングリコール	200 g
テレフタル酸	600 g
ベンゼントリカルボン酸	180 g
ジブチル錫オキシド	2.5 g

をガラス製31の4つ口フラスコに入れ温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管を取付けマントルヒーター中で窒素気流下に190℃で6時間反応した結果増粘し攪拌トルクが3.5 kg・cmに到達した時点で反応温度を下げ反応を終了した。

ることができる。磁性体は平均粒径0.3~30μmの微粉末の形でバインダー樹脂中に均一に分散される。磁性体粒子の含有量は、トナー100重量部当り20~70重量部好ましくは40~70重量部が望ましい。

【0059】本発明に係るトナー組成物は任意の周知のトナー混合方法及び粉碎法によって作られる。例えば、すべての成分をそれぞれ所定量で配合し、混合し、かつ粉碎することによって全成分を十分に混合し、次いで得られた混合物を微粉化する。トナー粉末を形成する他の周知の方法においては着色剤、樹脂及び溶媒をボールミルにかけ、そのトナー調合物混合物を噴霧乾燥させる。

【0060】本発明に係るトナー組成物をカスケード現像法、磁気ブラシ現像法、O-シエル現像法などによって使用するためには、該組成物は、重量百分率であらわした平均粒度が約30ミクロン以下でなければならず、最適結果を生むためにはこの平均粒度が約4~20ミクロンの間にあることが望ましい。粉末雲現像法において使用するためには1ミクロンよりもわずかに小さい粒径のものが望ましい。

【0061】カスケード現像法、磁気ブラシ現像法、O-シエル現像法などで使用される被覆されたキャリア及び被覆されていないキャリアは周知であるが、トナー粉末がキャリア粒子に付着してそれらを包囲するようにキャリア粒子がトナー粉末と密接に接触させられる時に、トナー粉末がキャリア粒子の電荷とは反対極性の電荷を獲得するものであればキャリア粒子は任意の適当な材料で形成されてもよい。従って本発明に係るトナー組成物は、従来の光導電性表面を含んだ任意の適当な静電潜像を帯びた表面上で静電潜像を現像するために通常のキャリアと混合して使用される。

【0062】合成例A-1

【0063】合成例A-2とA-3を下記処方に従い仕込み、ポリエステル樹脂を得た。

【0064】

【表1】

13

14

材 料	A-2	A-3
ポリオキシプロピレン-(2, 2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン	20	15
ポリオキシエチレン-(2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン	7	20
エチレングリコール	13	-
プロピレングリコール	-	5
テレフタル酸	45	40
テレフタル酸ジメチル	-	-
無水トリメリット酸	15	20
撹拌トルク (kg-cm)	5.5	4.0

【0065】比較合成例

上記合成例に比較しTHF不溶解分0%、60%のポリエステル樹脂を使用した比較合成例をB-1、B-2に示しB-3に混練時の温度を上げ熔融粘度が低い場合の

比較合成例を示す。

【0066】

【表2】

材 料	B-1	B-2	B-3
ポリオキシプロピレン-(2, 2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン	18	20	25
ポリオキシエチレン-(2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン	7	20	20
エチレングリコール	20	5	-
プロピレングリコール	-	5	5
テレフタル酸	40	20	40
テレフタル酸ジメチル	10	-	-
無水トリメリット酸	5	30	10
撹拌トルク (kg-cm)	1.5	7.5	1.5

【0067】

【実施例】以下本発明を実施例によって具体的に説明す

A-1~3で得られたポリエステル樹脂
 カーボンブラック (三菱化成製 #40)
 オイルブラックBY (オリエント化学製)

300g

20g

25g

を2本ロールで加熱熔融混練した。混練条件は表3に記すがこの混練によりレジンの分子切断が起こる。

【0069】得られた混練物をハンマーミルで粗粉碎し、ジェット式エアミルで微粉碎した。これを分級し、粒径10~11 μ にそろえてトナーとした。次にこれら各トナー50gとEFV200/300 (日本鉄粉製) 950gとを混合し、十分振り混ぜて現像剤とし

る。

【0068】実施例1~3および比較例1~3

た。これを実施例1~3とする。

【0070】上記実施例のポリエステル樹脂を合成比較例B-1~3のものに替えた外は実施例1~3と同じにした例を比較例1~3とする。

【0071】これらの現像剤を用い、複写機(リコー製FT7050)を用いてその評価を実施した。その結果を下記表3に示す。

【0072】トナー評価結果
【0073】

【表3】

		トナー実施例			トナー比較例		
		1	2	3	1	2	3
ポリエステル系	THF不溶解分(%)	10	30	20	0	60	10
混練条件	混練温度(℃)	140	140	130	140	140	170
	混練時間(分)	30	40	30	30	50	20
	粘度 poise	8.5×10^4	5.5×10^5	3.3×10^6	9.0×10^2	8.5×10^5	5.2×10^5
トナーレオロジー特性	100Hz G' (80℃) dyne/cm ²	6.0×10^5	1.2×10^6	8.5×10^6	1×10^5	測定不可 (10 ⁸ 以上)	1.2×10^6
	100Hz G'' 150℃ dyne/cm ²	9.5×10^3	7.5×10^4	9.8×10^4	7.0×10^2	2.5×10^5	9.8×10^2
	THF不溶解分	0	0	0	0	0	5
トナー物性	オフセット温度℃	240℃以上			210	240℃以上	210
	定着温度(℃)	130	135	135	120	150	130
	帯電マット性	○	○	○	○	○	○
	カーボン分散性	○	○	○	×	○	×

【0074】実施例1のレオロジー特性を図1および図2に記す。

【0075】1. 実施例1～3は比較例1～3に比べホットオフセット双方の相反する品質に対し良い結果を示す。

【0076】2. 比較例1は不溶解分が存在しないと定着性にすぐれるがホットオフセット、カーボン分散性に劣る。

【0077】3. 比較例2は不溶解分が多いと混練後のレオロジー特性が高い。

【0078】この場合ホットオフセットは十分満足するが定着性は悪い。

【0079】4. 比較例3では混練温度を上げたため溶解粘度が下がった。このため剪断が弱いので不溶解分

が残る。この不溶解分が残ると定着性が悪くなる。

【0080】実施例4～7および比較例4および5
ポリエステル樹脂とビニル樹脂混合物の実施例および比較例

ビニル系ポリマーの製法

冷却管、攪拌機、ガス導入管及び温度計を取り付けた容量3lのフラスコにイオン交換水及びモノマーを仕込む。その処方例は表4に実施例6～8に記す。液は攪拌しながら加熱し規定の反応温度まで昇温し反応する反応時間は全て12時間とした。得られた重合物は水洗し常温10torrにて乾燥し揮発分1%以下の粉状粉体を得た。

【0081】

【表4】

		合成例 A-4	合成例 A-5	合成例 A-6
重 合	スチレン (g)	500	500	500
	n-BMA (g)	200	200	200
	ジビニルベンゼン (g)	5.0	7.0	15
	BPO (g)	20	20	20
	イオン交換水 (g)	1500	1500	1500
	ドデシルベンゼンスルホン酸Na (g)	10	10	10
	反応温度 (°C)	90	90	90
	ガス	N ₂	N ₂	N ₂
THF不溶解分 (%)		15	20	41

【0082】ポリエステル樹脂とビニル樹脂の混合物の
実施例トナー4～7比較例トナー4, 5。

【0083】合成例A-1～3のポリエステル樹脂と合
成例A-4～6のビニル樹脂の混合物によりトナー化す
る。

【0084】トナー化の条件は先に記したトナー条件を
同じとする。

【0085】比較例

トナー4 ポリエステル樹脂の不溶解分が高い樹脂とビ
ニル樹脂の組合わせ

トナー5 ポリエステル樹脂とビニル樹脂の比率が50
/50でトナー化した場合の比較例
これらの結果を表5に示す。

【0086】

【表5】

トナー評価結果

		トナー 実施例				トナー 比較例	
		4	5	6	7	4	5
ポリエステル(No)		A-1	A-2	A-3	A-3	B-2	A-3
成分量 (%)		70	70	70	90	70	50
ビニルポリマー(No)		A-4	A-5	A-6	A-6	A-6	A-6
成分量 (%)		30	30	30	10	30	50
計		100	100	100	100	100	100
トナー-THF不溶解分		0	0	0	0	8	0
混練 条件	温度(°C)	140	140	140	140	140	140
	時間(分)	30	30	30	30	30	30
H-レオ ロジー特 性	G' (80°C) dyne/cm ²	6.0× 10 ⁵	2× 10 ⁶	4× 10 ⁶	9× 10 ⁶	7× 10 ⁷	4.0× 10 ⁶
	G'' 150°C dyne/cm ²	9.5× 10 ³	3.0× 10 ⁴	4× 10 ⁴	9× 10 ⁴	2.0× 10 ⁶	7× 10 ⁴
ネットオフセット		240°C以上				240°C以上	240°C以上
定着下限		130	130	135	140	155	140
カーボン分散性		○	○	○	○	○	○
環境変動性		○	○	○	○	○	◎
塩ビマット性		○	○	○	○	○	△

19

【0087】結果

・ 実施例トナー4～7は比較例トナー4, 5に比べ定着下限や塩ビマット性においてすぐれる。

【0088】・ 比較例4はポリエステル樹脂のTHF不溶解分が高いためトナー中に不溶解分の含まれる。このためレオロジー特性が高いので定着下限が上昇する。

・ 比較例5はビニル樹脂が30%以上含まれるので塩ビマット性が悪くなる。

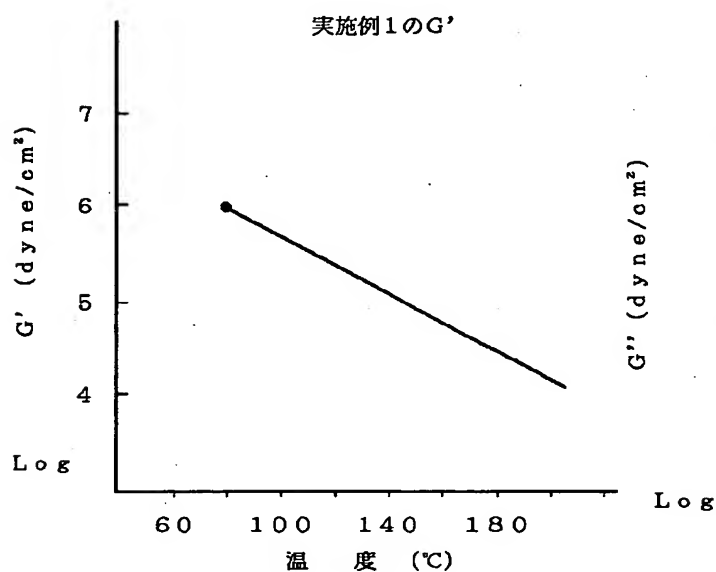
【0089】

【発明の効果】以上説明した本発明の効果を要約すると下記のとおりである。

【0090】(1) 請求項1の発明

THF不溶解分を持つポリエステル樹脂に機械的な剪断エネルギーを加える事により網目構造を分子切断しトナーに必要な粘弾性特性を得る事が出来る。

【図1】



20

【0091】(2) 請求項2の発明

請求項2に記載された粘弾性特性を持つトナーは定着性、ホットオフセットに対しバランスの良いトナーとなる

(3) 請求項3の発明

請求項3の範囲をもつポリエステル樹脂を用いる事により定着特性のすぐれたトナーが得られる。

【0092】(4) 請求項4の発明

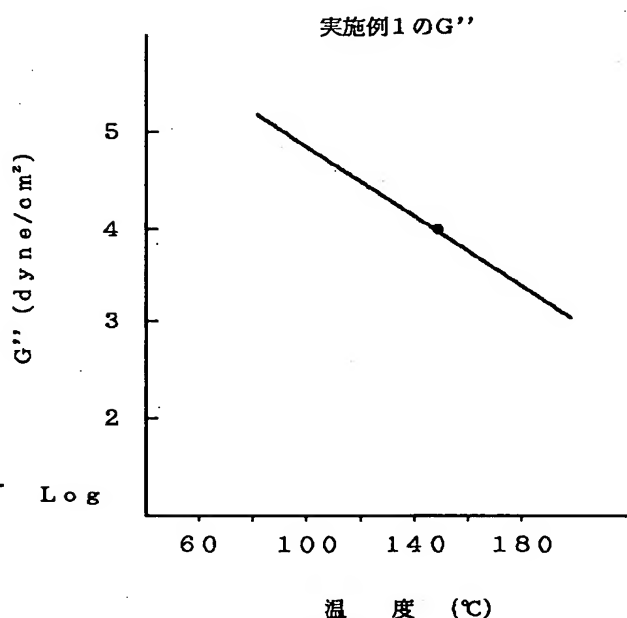
請求項1, 2のポリエステル樹脂とビニル樹脂をブレンドすることにより環境変動に対し帯電安定性が改善される。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1のG' と温度との関係を示すグラフ。

【図2】実施例1のG'' と温度との関係を示すグラフ。

【図2】



THIS PAGE BLANK (USPTO)